

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238207

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L L Y			
C 0 9 J 153/02	J D J			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-55312

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 浅原 逸郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 竹松 稔

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体組成物および粘着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 熔融加工時の低粘度性と耐熱性に優れたブロック共重合体組成物および高保持力と耐熱性に優れた粘着剤組成物を提供する。

【構成】 結合スチレン30重量%、結合ブタジエン21重量%、結合イソプレン49重量%である(S-B-I)、-X型ブロック共重合体(1)と、結合スチレン30重量%、結合ブタジエン21重量%、結合イソプレン49重量%である(S-B-I)型ブロック共重合体(2)とを含有し、(1)および(2)の重量が、 $(1)/(2) = 30/70$  (重量比)であるブロック共重合体組成物。該ブロック共重合体組成物100重量部と粘着付与剤100重量部とを配合してなる粘着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $(S-B-I)_n-X$  で表されるブロック共重合体 (1) と、一般式  $(S-B-I)_n$  で表されるブロック共重合体 (2) とを含有し、(1) および (2) の重量が、 $(1)/(2)=20/80\sim90/10$  (重量比)、であることを特徴とするブロック共重合体組成物。(式中、Sは芳香族ビニル化合物の重合体ブロックである。Bはブタジエン重合体ブロックである。Iはイソプレン重合体ブロックである。nは3または4である。Xは3官能または4官能カップリング剤の残基である。)

【請求項2】 請求項1のブロック共重合体組成物 100重量部と粘着付与剤 50～300重量部とを配合してなる粘着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘着剤用途に適したブロック共重合体組成物および粘着剤組成物に関し、さらに詳しくは、熔融加工時の低粘度性と耐熱性に優れたブロック共重合体組成物および高保持力と耐熱性に優れた粘着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、感圧接着剤(粘着剤)や熱溶融型粘着剤(ホットメルト型粘着剤)のベースポリマーとしてスチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロック共重合体やスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロック共重合体などの熱可塑性エラストマーが使用され、また、ベースポリマーとしてSISブロック共重合体とSBSブロック共重合体の両者を併用した粘着剤組成物も知られている(特公昭53-42345号)。一般に、保持力の高い粘着剤組成物を得る場合には、多官能性カップリング剤を用いて合成した分岐状ブロック共重合体(1)が使用されている。このような分岐状SIS型ブロック共重合体を効率良く得る方法としては、有機リチウム開始剤の存在下にスチレンを重合し、次いでイソプレンを添加して重合し、さらに、微量のブタジエンを添加して、イソプレン重合体ブロックの重合末端に、短いブタジエン重合体ブロックを形成した後、多官能カップリング剤を用いてカップリング反応させる製造方法が、最近報告されている(国際公開公報92/20725号)。しかし、このようにして高カップリング率で合成した分岐状ブロック共重合体をベースポリマーとして用いた粘着剤組成物は、保持力は増大するものの、初期接着力が減少し、粘着剤としてのバランスに欠けるものである。

【0003】かかる粘着剤としてのバランスを良好にするための手法としては、分岐状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体が組み合わされて用いられることが多く、たとえば、多官能性カップリング剤を使用して合成した分岐状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体との

混合物(特開昭51-26938号公報)や、あるいは、多官能性カップリング剤と2官能性カップリング剤とを併用して合成した分岐状ブロック共重合体混合物(特開昭61-26647号公報)等が試みられている。

【0004】しかしながら、従来公知のブロック共重合体系の熱可塑性エラストマーは、熱安定性が悪く、例えば、SIS型ブロック共重合体の場合には、熔融加工時に熱劣化を受けて熔融液の粘度が急低下し、一方、SBS型ブロック共重合体の場合には、熔融加工時に架橋結合して熔融液の粘度が急上昇する。また、これら両者のブレンド系でも、加熱時に熔融粘度が経時変化により急上昇を示す。そのため、これらのブロック共重合体をベースポリマーとするホットメルト型粘着剤は、加工時および塗工作業時の品質の安定を確保することが難しく、たとえば、分岐状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体との混合物を用いた場合でも、熔融加工時の低粘度性と粘着剤としての高保持力とを同時に満たし、さらに、耐熱性、あるいは低温特性に優れた性能を得るためには改良が必要である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性エラストマーとしての特性を有すると共に、熔融加工時に低粘度性を示し、耐熱性に優れたブロック共重合体組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、加工性が良好で、かつ、高保持力を示し、耐熱性に優れた粘着剤組成物を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、3官能性カップリング剤を使用して合成した  $(S-B-I)_n-X$  型のブロック共重合体と  $(S-B-I)_n$  型のブロック共重合体との特定の比率の混合物が優れた低粘度性を示すことを見だし、この知見に基づいて完成するに至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、以下〔1〕および〔2〕が提供される。

〔1〕 一般式  $(S-B-I)_n-X$  で表されるブロック共重合体 (1) と、一般式  $(S-B-I)_n$  で表されるブロック共重合体 (2) とを含有し、(1) および (2) の重量が、 $(1)/(2)=20/80\sim90/10$  (重量比)、であることを特徴とするブロック共重合体組成物。(式中、Sは芳香族ビニル化合物の重合体ブロックである。Bはブタジエン重合体ブロックである。Iはイソプレン重合体ブロックである。nは3または4である。Xは3官能または4官能カップリング剤の残基である。)

〔2〕 〔1〕のブロック共重合体組成物 100重量部と粘着付与剤 50～300重量部とを配合してなる粘着剤組成物。

【0007】本発明のブロック共重合体組成物で使用するブロック共重合体 (1) は、上記のごとく一般式 (S

-B-I), -Xで表されるブロック共重合体であって、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックSと、イソブレンの重合体ブロックIと、ブタジエンの重合体ブロックBとから成る(S-B-I)型のブロック共重合体が有する重合活性末端を、3官能性または4官能性カップリング剤を用いてカップリングさせて得られた構造を有する分岐状ブロック共重合体である(式中、nは3または4である。Xはカップリング剤の残基である)。

【0008】ブロック共重合体(1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定しポリスチレン換算重量平均分子量は、50,000~500,000、好ましくは100,000~400,000である。該分子量が前記下限未満では得られる粘着剤組成物の保持力が不十分となり、また、前記上限超では得られる粘着剤組成物の加工性が不満足なものとなる。

【0009】一般式中のS、BおよびIは、それぞれ、実質的に芳香族ビニル化合物の重合体ブロック、実質的にブタジエン重合体ブロック、および実質的にイソブレン重合体ブロックである場合を含む。ここで、実質的とは、相互に少量の他の共重合成分に由来する結合単位を含んでいる場合、BまたはIが、ブロックの一端から他端にかけて漸増する比率で少量のスチレン単位を含有するテーパー型ブロックポリマーである場合、あるいはBまたはIの少なくとも一部が水素添加により変性されている場合等を意味する。

【0010】ブロック共重合体(1)において使用する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げる

ことができる。これらの中でも、入手のし易さ、反応性、およびブロック共重合体の物性の観点等から、特に、スチレンが好ましい。

【0011】本発明のブロック共重合体組成物で使用するブロック共重合体(2)は、上記のごとく一般式(S-B-I)で表されるブロック共重合体であって、芳香族ビニル化合物、ブタジエンおよびイソブレンをブロック共重合することによって得られるものである。

【0012】ブロック共重合体(2)において使用する芳香族ビニル化合物としては、ブロック共重合体(2)の合成に使用するものと同様な化合物が使用される。

【0013】ブロック共重合体(2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、10,000~300,000、好ましくは20,000~250,000である。該分子量が前記下限未満では得られる粘着剤組成物の保持力が不十分となり、また、前記上限超では得られる粘着剤組成物の加工性が不満足なものとなる。

【0014】本発明で使用するブロック共重合体(1)および(2)において、結合芳香族ビニル化合物の割合

は、合計で10~50重量%、好ましくは15~45重量%であり、結合ブタジエンの割合は10~60重量%、好ましくは、15~45重量%であり、結合イソブレンの割合は10~60重量%、好ましくは、25~55重量%である。

【0015】結合芳香族ビニル化合物の割合が10重量%未満であると、ブロック共重合体を粘着剤のベースポリマーとした場合に、保持力が低下し、逆に、50重量%を越えると、タツキネス(粘着性)が低下する。結合ブタジエンの割合が10重量%未満であるとブロック共重合体の熔融粘度が経時変化により小さくなると共に、保持力が低下し、逆に、60重量%を越えると熔融粘度が経時変化により増大する。結合イソブレンの割合が10重量%未満であるとブロック共重合体の熔融粘度が経時変化により増大し、逆に、60重量%を越えると熔融粘度が経時変化により小さくなると共に、保持力が低下する。結合スチレン、結合ブタジエンおよび結合イソブレンの割合が前記範囲内にあることによって、得られるブロック共重合体を粘着剤のベースポリマーとして使用した場合に、タツキネス、接着力および保持力のいずれもが良好、かつ、低温特性に優れた粘着剤を得ることができる。また、結合ブタジエンおよび結合イソブレンの割合が前記範囲内にあることによって、耐熱性に優れ、熔融加工時に熔融粘度の変化の少ないブロック共重合体を得ることができる。

【0016】本発明で使用するブロック共重合体(1)および(2)は、通常、ブタジエン部分の1,2-ビニル結合の割合が15%以下で、イソブレン部分の3,4-ビニル結合の割合が10%以下である。また、本発明で使用するブロック共重合体(1)および(2)は、粘弾性測定における貯蔵弾性率( $G'$ )が、通常、0℃~50℃の範囲において、 $10^5 \sim 3 \times 10^8$  Paで、かつ、ブタジエン重合体ブロックおよびイソブレン重合体ブロックに起因する損失正接( $\tan \delta$ )のピークが、-80℃~-50℃の範囲において、1つだけ存在する。例えば、S-I-S型ブロック共重合体とS-B-S型ブロック共重合体をブレンドした場合には、ブタジエン重合体ブロックおよびイソブレン重合体ブロックのそれぞれに起因する損失正接( $\tan \delta$ )のピークが、-80℃~-50℃の範囲において2つ現れる。貯蔵弾性率( $G'$ )が $10^5$  Pa未満のブロック共重合体

(1)および(2)からなる組成物を粘着剤のベースポリマーとした場合は、保持力が低下し、逆に、 $3 \times 10^8$  Paを越えると、タツキネスが低下するので好ましくない。

【0017】本発明で使用するブロック共重合体(1)を合成するために使用する3官能性または4官能性カップリング剤は特に限定されないが、例えば、カップリング剤としては、例えば、メチルトリクロロスズ、テトラクロロスズなどのスズ系カップリング剤；四塩化ケイ

素、四プロモケイ素などのハロゲン化ケイ素系カップリング剤；テトラメトキシシランなどのアルコキシシラン；クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロプロパン、トリプロモプロパンなどのハロゲン化アルカン等を挙げることができる。これらの中でも、テトラメトキシシランなどが好ましい。

【0018】本発明で使用するブロック共重合体（1）および（2）は、従来公知の方法により、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として使用し、各重合体ブロックを逐次重合させることにより製造することができる。ただし、前記一般式（1）で示される各ブロック共重合体は、S-B-Iの重合体ブロックを逐次重合させた後、活性末端を利用してカップリング剤によるカップリング反応を行わせることにより得ることができる。

【0019】一般式（1）で示されるブロック共重合体は、①炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として、先ず、芳香族ビニル化合物を重合させ、次いで、②ブタジエンの重合、および、③イソプレンの重合を逐次行い、しかる後、3官能性または4官能性カップリング剤を加えて、活性末端を利用してカップリング反応を行うことにより得ることができる。

【0020】さらに、一般式（2）で示されるブロック共重合体は、①炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として、先ず、芳香族ビニル化合物を重合させ、次いで、②ブタジエンの重合、③イソプレンの重合を逐次行うことにより得ることができる。

【0021】ブロック共重合体の製造に使用する炭化水素溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、およびこれらとペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ブタンなどとの混合溶媒等が挙げられる。

【0022】重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、*iso*-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウムなどが挙げられ、通常、モノマー100重量部当り0.01~1重量部の範囲で用いられる。

【0023】本発明のブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体（1）および（2）を、それぞれ別個に合成した後、これらを任意の方法により上記重量比率で混合することによって得てもよく、また、ブタジエンまたはイソプレンの重合体ブロックの重合活性末端を有する（S-B-I）型のブロック共重合体をカップリングさせるときに、3官能性または4官能性カップリング剤の種類および量を制御し、さらに、必要ならば公知のカップリング促進剤を併用することによって、本発明のブロック共重合体組成物を一時に得ることも可能である。

【0024】本発明のブロック共重合体組成物を得るた

めのブロック共重合体（1）および（2）の混合方法は特に限定されず、各成分をブラベンダーやニーダー等で加熱混合する方法を例示することができる。

【0025】本発明のブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体（1）および（2）の重量の間に、（1）／（2）＝20／80~90／10（重量比）、好ましくは、（1）／（2）＝25／75~85／15（重量比）の関係が成立することが必要である。（1）／

（2）が20／80（重量比）未満では粘着剤としての保持力が低下するので好ましくない。（1）／（2）が90／10（重量比）を超えると粘着剤としての粘着力、保持力および耐熱性が低下するので好ましくない。

【0026】本発明のブロック共重合体組成物は、粘着剤のベースポリマーとして使用することができ、特に、熱可塑性エラストマーとしての特性と耐熱性を利用して、熱溶融型粘着剤組成物のベースポリマーとして好適に使用することができる。かかる粘着剤組成物は、前記ブロック共重合体組成物100重量部と、粘着付与剤50~300重量部を含有する。また、軟化剤を0~100重量部の割合で配合してもよい。

【0027】粘着付与剤としては、数平均分子量が300~3,000、JIS K-2207に定められた環球法に基づく軟化点が60~130℃の低分子量の樹脂が好ましく使用できる。具体例としては、例えば、ロジンおよびロジン誘導体、ポリテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂およびそれらの水素化物、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂およびその水素化物、脂肪族・芳香族共重合系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂およびその水素化物、スチレンまたは置換スチレンの低分子量重合体などが挙げられる。

【0028】粘着付与剤としては、ブロック共重合体のブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン重合体ブロックに相溶するものが好ましく、例えば、ポリテルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂の水素化物などが好ましい。また、粘着剤組成物の凝集力を向上させる目的で、芳香族ビニル化合物重合体ブロックに相溶するクマロン・インデン樹脂あるいはスチレンや置換スチレンの低分子量重合体を、前記共役ジエン重合体ブロックと相溶する粘着付与剤と共に、配合してもよい。

【0029】軟化剤としては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイル；ひまし油、トール油などの天然油；フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジブチルなどの二塩基酸ジアルキル；液状ポリブテン、液状ポリイソブレンなどの低分子量液状ポリマー；が挙げられる。これらの中でも、パラフィン系プロセスオイルや液状ポリブテンを用いると、熱や紫外線に対し特に安定で色合いの優れた粘着剤を得ることができる。

【0030】粘着剤組成物において、粘着付与剤の使用割合は、ブロック共重合体組成物100重量部に対し、50～300重量部、好ましくは30～180重量部である。粘着付与剤の割合が50重量部未満であると、タッキネスが低下し、逆に、300重量部を越えると、保持力が低下する。軟化剤の使用割合は、0～100重量部、好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～130重量部である。この比率を逸脱すると、粘着剤としてバランスのとれた物性を得ることが難しい。粘着剤組成物には、本発明の目的を妨げない範囲で他のゴム成分を配合してもよく、さらに、所望に応じて、酸化防止剤、顔料、充填剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0031】本発明の粘着剤組成物においては、ベースポリマーとして使用するブロック共重合体の一般式が、(S-B-I)<sub>n</sub>-X型、または、(S-B-I)型を有するものであることが必要である。ブタジエン重合体ブロックとイソブレン重合体ブロックとの順序が逆になった一般式(S-I-B)<sub>n</sub>-X型、または、(S-I-B)型のブロック共重合体を使用した場合は、高保持力および耐熱性に優れた粘着物性を得ることができない。

【0032】粘着剤組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、ロール、バンバリーミキサー、ダルトン混練機などを用いた機械的混合、攪拌機を備えた溶解釜あるいは一軸または二軸の押出機を用いて加熱混合することの特徴とするホットメルト法、適当な溶剤に配合成分を投入し、これを攪拌することによって粘着剤組成物の均一な溶液を得る溶剤法など、いずれの方法も用いることができる。粘着剤組成物は、無溶剤で、あるいはその溶液を、紙、プラスチックフィルムなどの支持体に適当な塗布機を用いて均一に塗布し、必要に応じて乾燥することによって、各種の粘着テープや粘着シートを製造することができる。本発明のブロック共重合体組成物は、耐熱性に優れており、加熱熔融時における熔融粘度の経時変化が少ないため、これらをベースポリマーとする粘着剤組成物は、特に、熱熔融型粘着剤組成物として好適に使用することができる。本発明の熱熔融型粘着剤組成物は、熔融温度を高めても熔融粘度の経時変化が少ないため、熔融させることにより、無溶剤でも流動性良く支持体上に塗工することができる。また、粘着剤組成物を支持体に塗布することなく、熱で熔融させるか適\*

#### 〔粘着剤組成物の配合〕

① ブロック共重合体組成物	100部
② 粘着付与剤（芳香族系石油樹脂の水素化物）	170部
③ 軟化剤（パラフィン系プロセスオイル）	65部
④ 酸化防止剤	1部

【0036】(1) 初期接着力は、JIS Z-0237に準じ、23℃および10℃において、傾斜角30度のステンレス板上の斜面上に、長さ10cmの粘着テープを粘着面を上にして貼りつけ、斜面の上方10cmの位

\* 当な溶剤に溶解するなどの方法で流動化させることによって、接着剤あるいはシーラントとして使用することもできる。

【0033】また、本発明のブロック共重合体組成物は上記粘着剤組成物の用途の他に、その特徴を生かして、たとえば、シートフィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品等の成形品用途、各種熱可塑性樹脂の改質材、履物の素材、アスファルト改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴム用素材、加硫ゴム改質材、家電製品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材等に適用が可能である。

#### 【0034】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本実施例中の部および%は、特に断りのないかぎり、重量基準である。なお、以下の例における物性の測定法は、次の通りである。

<結合スチレン量、結合ブタジエン量、結合イソブレン量>NMR（核磁気共鳴吸収）法により測定した（単位：重量%）。

<重量平均分子量>ブロック共重合体の重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー（HCL-802A、東ソー社製）を用いて測定された分子量分布曲線から、分子量既知の標準ポリスチレンの分析結果より求められる検量線をもとに算出した。測定には、ポリスチレンゲルを充填したカラムG-4000HとG-5000を組み合わせて用い、カラム温度40℃、キャリア（テトラヒドロフラン）流量1.3ml/min、試料濃度0.6g/lの条件で測定した（単位：×10<sup>4</sup>）。また、ブロック共重合体組成物におけるブロック共重合体(1)とブロック共重合体(2)との割合は、高速液体クロマトグラフィーにより得られた各共重合体のピーク面積から求めた（単位：重量比）。

#### 【0035】<粘着物性>

##### 粘着剤組成物の調製

次の配合処方により粘着剤組成物を調製し粘着物性を測定した。具体的には、下記の配合処方により、各成分をダルトン混練機にて混練した後、得られた組成物をトルエンに溶解し（不揮発分濃度50%）、この溶液を25μm厚のポリエステルフィルム上に糊厚25μmになるように塗布して粘着テープを作成した。結果を一括して表1に示す。

置より直径3/32インチから32/32インチまでの30種類の大きさの鋼球を初速度0でころがして、粘着テープ上で停止する最大径の球の大きさで表示した（5個のボールナンバーの平均値）。

(2) 粘着力は、J I S Z-0237に準じ、280番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板に、幅10mm×長さ100mmとした粘着テープを貼りつけ、23℃において200mm/分の速度で180度の方向に剥離して測定した(単位: g/cm)。

(3) 保持力は、J I S Z-0237に準じ、前記と同様に処理したステンレス板に25mm×10mmの面積が接するように粘着テープを貼りつけ、50℃において1kgの荷重を加えて、粘着テープがステンレス板より脱落するのに要する時間を測定した(単位: 分)。

(4) 耐熱性試験(S. A. F. T. : Shear Adhesive Failure Temperature)

粘着テープをステンレス板に25mm×10mmの面積が接するように貼りつけ、40℃×1時間加熱後、1キログラムの荷重を加えて、0.5℃/分で昇温し、粘着テープが落下した時の温度を測定した。数値が大きければ耐熱性が良好である(単位: ℃)。

【0037】(実施例1~3) 乾燥窒素雰囲気下、3リットルのオートクレーブにて、1500gのシクロヘキサン溶媒中、n-ブチルリチウム5.7ミリモルを重合開始剤として使用し、スチレン、ブタジエン、およびイソプレンを順次添加して重合を行い、しかる後、カップリング剤としてテトラメトキシシランの使用量を变量してカップリング反応を行い、表1に示す(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体との重量比が40/60、60/40、80/20の3種類のブロック共重合体組成物をそれぞれ製造した。得られた(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体および(S-B-I)型ブロック共重合体の結合スチレン含量はいずれも30重量%、また、結合ブタジエンの割合は21重量%、結合イソプレンの割合は49重量%である。さらに、(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体の重量平均分子量は21万であり、(S-B-I)型ブロック共重合体の重量平均分子量は7万であった。なお、ブロック共重合体組成物の重量平均分子量は表1に示す。次に、これらの3種類のブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0038】(実施例4~6) 乾燥窒素雰囲気下、3リットルのオートクレーブにて、1500gのシクロヘキサン溶媒中、n-ブチルリチウム5.7ミリモルを重合開始剤として使用し、スチレン、ブタジエン、およびイソプレンを順次添加して重合を行い、しかる後、カップリング剤としてテトラメトキシシランの使用量を变量してカップリング反応を行い、表1に示す(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体との重量比が40/60、60/40、80/20の3種類のブロック共重合体組成物をそれぞれ製造した。得られた(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体お

および(S-B-I)型ブロック共重合体の結合スチレン含量はいずれも30重量%、また、結合ブタジエンの割合は49重量%、結合イソプレンの割合は21重量%である。さらに、(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体の重量平均分子量は21万であり、(S-B-I)型ブロック共重合体の重量平均分子量は7万であった。なお、ブロック共重合体組成物の重量平均分子量は表1に示す。次に、これらの3種類のブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0039】(比較例1、2) 乾燥窒素雰囲気下、3リットルのオートクレーブにて、1500gのシクロヘキサン溶媒中、n-ブチルリチウム5.7ミリモルを重合開始剤として使用し、スチレン、ブタジエン、およびイソプレンを順次添加して重合を行い、しかる後、カップリング剤としてテトラメトキシシランの使用量を变量してカップリング反応を行い、表1に示す(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体との重量比が本発明の範囲外の2種類のブロック共重合体組成物をそれぞれ製造した。得られた(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体および(S-B-I)型ブロック共重合体の結合スチレン含量はいずれも30重量%、また、結合ブタジエンの割合は49重量%、結合イソプレンの割合は21重量%である。さらに、(S-B-I)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体の重量平均分子量は21万であり、(S-B-I)型ブロック共重合体の重量平均分子量は7万であった。なお、ブロック共重合体組成物の重量平均分子量は表1に示す。次に、これらの3種類のブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

(比較例3) 次に、乾燥窒素雰囲気下、3リットルのオートクレーブにて、1500gのシクロヘキサン溶媒中、n-ブチルリチウム5.7ミリモルを重合開始剤として使用し、スチレン、イソプレン、およびブタジエンを順次添加して重合を行い、しかる後、カップリング剤としてテトラメトキシシランを使用してカップリング反応を行い、表1に示す(S-I-B)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体と(S-I-B)型ブロック共重合体とからなるブロック共重合体組成物を製造した。得られたブロック共重合体組成物の結合スチレン含量は30重量%、結合イソプレンの割合は49重量%、結合ブタジエンの割合は21重量%であった。また、(S-I-B)<sub>3</sub>-X型ブロック共重合体の重量平均分子量は21.6万であり、(S-I-B)型ブロック共重合体の重量平均分子量は7.2万であった。なお、ブロック共重合体組成物の重量平均分子量は表1に示す。次に、このブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0040】(比較例4) また、同様にして、シクロヘ



キサン溶媒中、*n*-ブチルリチウムを重合開始剤として使用し、スチレン、ブタジエン、およびイソブレンを順次添加して重合を行い、しかる後、カップリング剤としてジプロムベンゼンを使用してカップリング反応を行い、表1に示す(S-B-I)<sub>1</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体とからなるブロック共重合体組成物を製造した。得られたブロック共重合体組成物の結合スチレン含量は30重量%、結合ブタジエンの割合は49重量%、結合イソブレン割合は21重量%であった。また、(S-B-I)<sub>1</sub>-X型ブロック共重合体の重量平均分子量は17万であり、(S-B-I)型ブロック共重合体の重量平均分子量は7万であった。なお、ブロック共重合体組成物の重量平均分子量は表1に示す。次に、このブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0041】(比較例5)さらに、同様にしてスチレン、ブタジエン、イソブレンおよびスチレンを順次添加して重合を行い、(S-B-I-S)型ブロック共重合体を製造した。得られたブロック共重合体の結合スチレン含量は30重量%、結合ブタジエン割合は21重量%であり、結合イソブレンの割合は49重量%であった。\*

\* また、重量平均分子量は15.2万であった。次に、このブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0042】(比較例6)同様にして、スチレン、ブタジエンおよびスチレンを順次添加して重合を行い、(S-B-S)型ブロック共重合体を製造した。得られたブロック共重合体の結合スチレン含量は40重量%、結合ブタジエンと結合イソブレンとの合計の含量は60重量%であった。また、重量平均分子量は14.8万であった。次に、スチレン、イソブレンおよびスチレンを順次添加して重合を行い、(S-I-S)型ブロック共重合体を製造した。得られたブロック共重合体の結合スチレン含量は15重量%、結合イソブレンの割合は85重量%、重量平均分子量は15万であった。このようにして製造した(S-B-S)型ブロック共重合体と(S-I-S)型ブロック共重合体とを50/50(重量比)で混合したブロック共重合体組成物を用いて粘着剤組成物を調製し粘着物性の測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
ブロック共重合体(1)	(S-B-I) <sub>1</sub> X			(S-B-I) <sub>1</sub> X			(S-B-I) <sub>1</sub> X	(SIB) <sub>1</sub> X*	(SBI) <sub>1</sub> X*	-	SIS *	
ブロック共重合体(2)	(S-B-I)			(S-B-I)			(S-B-I)	(SIB) *	(SBI)	SIBIS *	SBS *	
B/I(重量比)	30/70			70/30			70/30	70/30			30/70	50/50
ブロック共重合体組成物(1)/(2)	40/60	60/40	80/20	40/60	60/40	80/20	10/90	95/5	60/40	70/30	-	50/50
重量平均分子量	12.6	15.4	18.2	12.8	15.6	18.5	8.5	20.6	15.8	14.5	15.2	14.9
粘着物性 初期接着力	12.0	11.9	11.7	12.8	12.5	12.0	13.0	12.0	12.1	12.9	13.3	12.6
粘着力	1050	880	950	800	750	730	800	540	700	750	850	830
保持力	1000	1300	>3000	550	600	700	30	200	250	180	168	30
耐熱性試験 S. A. F. T.	70	72	75	70	70	72	50	65	60	60	55	55

(\*)これらは比較例のために合成したブロック共重合体である。

【0044】表1の結果から明らかなように、本発明のブロック共重合体組成物を使用した粘着剤組成物(実施例1~6)は、保持力は高く、かつ、耐熱性が良好であることが分かる。一方、(S-B-I)<sub>1</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体との割合が本発明で規定する範囲外のブロック共重合体組成物を使用した場合(比較例1、2)、(S-I-B)<sub>1</sub>-X型

ブロック共重合体と(S-I-B)型ブロック共重合体との混合物であるブロック共重合体組成物を使用した場合(比較例3)、(S-B-I)<sub>1</sub>-X型ブロック共重合体と(S-B-I)型ブロック共重合体とからなるブロック共重合体組成物を使用した場合、(S-B-I-S)型ブロック共重合体を使用した場合(比較例5)、そして、(S-B-S)型ブロック共重合体と(S-I

-S)型ブロック共重合体との混合物を使用した場合  
(比較例6)には、粘着物性のバランスに劣り、また、  
耐熱性が不良であることが分かる。

【0045】なお本発明の具体的な態様は以下のとおり  
である。

(1) 一般式(S-B-I)<sub>n</sub>-Xで表されるブロック  
共重合体(1)と、一般式(S-B-I)で表されるブ  
ロック共重合体(2)とを含有し、(1)および(2)  
の重量が、(1)/(2)=20/80~90/10

(重量比)、であることを特徴とするブロック共重合体 10  
組成物。(式中、Sは芳香族ビニル化合物の重合体ブ  
ロックである。Bはブタジエン重合体ブロックである。I  
はイソプレン重合体ブロックである。nは3または4で  
ある。Xは3官能または4官能カップリング剤の残基で  
ある。)

(2) 芳香族ビニル化合物がスチレンである(1)の  
ブロック共重合体組成物。

(3) 芳香族ビニル化合物の割合が10~20重量  
%、結合ブタジエンの割合が15~45重量%、結合イ  
ソプレンの割合が20~70重量%である(1)のプロ 20  
ック共重合体組成物。

(4) nが3である(1)のブロック共重合体組成 \*

\* 物。

(5) 一般式(1)のブロック共重合体の重量平均分  
子量が10,000~500,000であり、一般式

(2)の重量平均分子量が10,000~300,000  
である(1)のブロック共重合体組成物。

(6) (1)のブロック共重合体組成物100重量部と  
粘着付与剤50~300重量部とを配合してなる粘着剤  
組成物。

(7) (1)のブロック共重合体組成物100重量部と  
粘着付与剤80~180重量部とを配合してなる粘着剤  
組成物。

(8) (1)のブロック共重合体組成物100重量部と  
粘着付与剤80~180重量部および軟化剤5~150  
重量部とを配合してなる粘着剤組成物。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性エラストマー  
としての特性を有すると共に、加熱溶融加工時における  
溶融粘度の経時変化が少なく、耐熱性に優れた新規なブ  
ロック共重合体組成物が提供される。また、本発明の耐  
熱性に優れたブロック共重合体組成物をベースポリマー  
とする粘着剤組成物は、特に、保持力が高く、耐熱性に  
優れた熱溶融型粘着剤組成物として有用である。

